

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-266100
(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.
G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/038
G03F 7/039
H01L 21/027

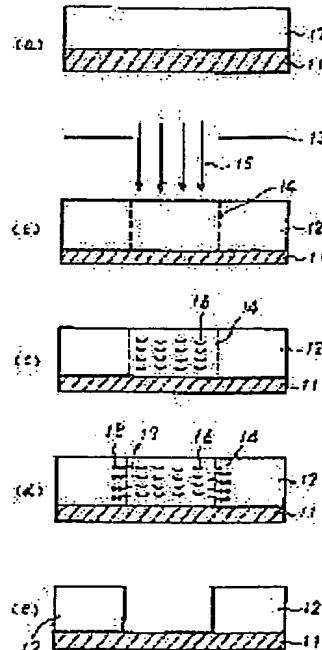
(21)Application number : 05-054398
(22)Date of filing : 15.03.1993
(71)Applicant : TOSHIBA CORP
(72)Inventor : NAITO TAKUYA
KIHARA NAOKO

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist having high contrast and high sensitivity by preparing the photosensitive compsn. from a compd. having substituents which is decomposed by acid, a compd. which produces acid by irradiation with chemical radiation, and a compd. which neutralizes acid and is decomposed by irradiation with chemical radiation.

CONSTITUTION: In an unexposed area of a resist layer 12, an acid generated by heating after exposure and an acid 17 diffused from an exposed area 14 are generated, but the excess acid is trapped by a compd. 18 included in the resist layer, neutralizing acid and decomposed or lowered in the neutralizing strength of acid by irradiation with chemical radiation. Thus, the concentration of acid is decreased. On the other hand, in the exposed area 14, the compd. 18 is decomposed or lowered in its neutralization strength so that the concentration of acid is not affected by the compd. Thereby, the difference of amounts of produced acid between in the exposed area and unexposed area is enlarged, thereby, the reaction amt. of compd. having substituents decomposed by acid increases. As a result, the difference of solubility to a developer at the time of development is increased and contrast in the resist pattern is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-266100

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.CI.⁵
G03F 7/004 503
7/029
7/038 505
7/039 501

F I

7352-4M H01L 21/30 301 R
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-54398

(71)出願人 000003078

(22)出願日 平成5年(1993)3月15日

株式会社東芝、
神奈川県川崎市幸区堀川町 72番地

(72)発明者 内藤 卓哉
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 木原 尚子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 則近 慶佑

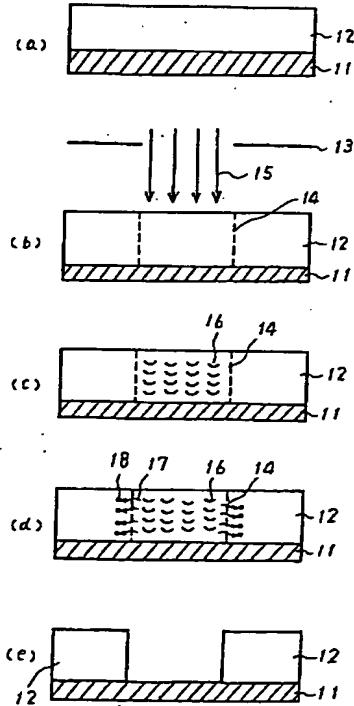
(54)【発明の名称】感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は化学增幅型レジストのパターン形状の向上を目的とする。

【構成】 化学增幅型のレジストにおいて、光をはじめとする電離放射線の照射により分解する塩基性化合物を添加することにより、レジストパターンの形状を向上させた。その結果として微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上させる等の効果が得られた。

【効果】 本発明によりレジストのコントラストが向上し、微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸により分解又は架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物とからなる感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置、特に半導体集積回路等電子部品の微細加工に用いられる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI等の半導体集積回路等をはじめとする各種の電子部品には超微細加工が必要とされ、その加工技術にはレジストが広く用いられている。特に電子部品の高密度化に伴う高密度集積化を図るために、レジストパターンの超微細化が求められる。

【0003】 こうした超微細加工に用いられるレジストとしては、例えば特開昭63-27829号等に開示されているレジスト（化学增幅型レジスト）が挙げられる。この化学增幅型レジストには、大別するとポジ型とネガ型がある。ポジ型の化学增幅型レジストは、アルカリ可溶性樹脂と、溶解抑制剤と、酸発生剤の三成分又はアルカリ可溶性樹脂に溶解抑制効果を有する置換基（溶解抑制基）を導入した化合物と、酸発生剤の二成分からなる組成物である。この組成物では、未露光の状態では溶解抑制剤又は溶解抑制基がアルカリ可溶性樹脂の溶解性を抑えているが、光又はX線又は高エネルギー電子線の照射によって、酸発生剤から酸を発生し、更にペーリングによって、発生した酸が溶解抑制剤を分解し、アルカリ可溶性樹脂の溶解抑制効果を失わせる。最終的には露光部分がアルカリ可溶性を呈しアルカリ現像液に溶解する。

【0004】 一方、ネガ型の化学增幅型レジストは、酸発生剤と、酸によって架橋する置換基を有する化合物と、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂とを含有する組成物である。この組成物では光またはX線または高エネルギー電子線によって酸発生剤から酸を発生し、更にペーリングによって発生した酸が架橋を促進する。最終的には露光部分のアルカリ溶解性が低下し、当該部分が現像処理において残存する。

【0005】 上記の如くの化学增幅型レジストはポジ型にあってもネガ型にあっても、酸発生剤は触媒として働き、光等の照射によってその触媒が活性化し、レジスト内の溶解抑制剤又は酸によって架橋する置換基を有する化合物に連鎖反応的に作用する。よって光子1つあたり反応し得る分子が1つ以上になり得るため従来のレジストよりも高感度化する。

【0006】 しかしながら、従来の化学增幅型レジストを用いて微細パターンを形成すると、露光部と未露光部における溶解度の違いが露光量の違いに対応しない、すなわちコントラストが低いため正確なパターンが得られ

ず、微細パターンの形成には限界があった。

【0007】 図3に従来のポジ型レジストを用いて得られるパターン形状を示す。図3において 11は基板、12はレジスト層である。また図3中 14で示される部分は露光部分である。本来得られるパターンの側面の角度は露光部分14に沿って基板表面に対して垂直であるべきであるが、従来の化学增幅型レジストを用いるとコントラストが低いため、図3に示す如くパターン側面が傾斜してしまう。ネガ型レジストにあっても同様の現象が生じる。

10 【0008】 上記の問題点は、露光後、加熱等によって未露光部においても酸が生じたり、露光部で発生した酸が未露光部に拡散することによって、未露光部においても酸による反応が進行してしまうことによる。このような問題点を解決するために、従来、レジスト中にアミン化合物やアミン発生物質を添加し、発生した酸の一部を中和させ、レジストパターンの形状を改善する技術が特開昭63-149638号公報、特開昭63-149639号公報、特開昭63-149640号公報に開示されている。

【0009】 しかしながら、上記の技術は、露光部においても、発生した酸の一部を中和し強制的に失活させて消費してしまうため、露光部においては、強制的に失活させられた分を補える量の酸を発生させる必要がある。従って、アミン又はアミン発生物質を添加しない場合に比して多くの露光量が必要となる、すなわち感度が低下してしまう。一方、より多くの酸発生剤を添加すると酸は多く発生するが、一般に酸発生剤は高価なためコストが高くなってしまうといった問題点があった。

【0010】 【発明が解決しようとする課題】 上述の如く、従来の化学增幅型レジストにあっては、コントラストの向上が求められていた。一方、化学增幅型レジストにアミン又はアミンを発生する化合物を添加するとコントラストは向上するが、感度が低下するかあるいは、その感度低下を補うために多量の酸発生剤を必要とするという問題点があった。本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、コントラストが高く、かつ高感度な化学增幅型レジストを提供することを目的とする。

【0011】 【課題を解決するための手段および作用】 本発明は、酸によって分解又は架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物と、酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物とからなる感光性組成物である。

【0012】 すなわち本発明は、ポジ型又はネガ型の化学增幅型レジスト中に、酸を中和しつつ化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する物質を添加した感光性組成物であり、この組成物を用いてレジストパターンを形成すると、レジスト層の未露光部にて選択的に酸を中和して失活させるため、レジストの感度を低下させることなくコントラストを向上させることが可能とな

る。

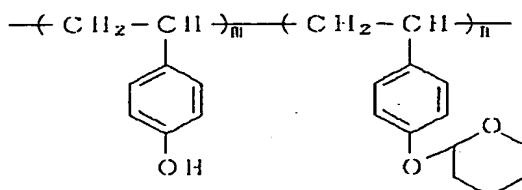
【0013】以下本発明に係る感光性組成物を具体的に説明する。まず、本発明の感光性樹脂組成物の第1成分である酸によって分解又は架橋する化合物について説明する。まず酸により分解する化合物は、酸により分解して現像液に対する溶解性が変化するものなら特に限定されないが、具体的にはフェノール化合物のエステルまたはエーテルが好適である。前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンジフェノン、3,3',3'-テトラメチル1,1'-スピロビインダン5,6,7,5',6',7'へキサノール、フェノールフタレイン、クレゾールフタレイン、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を挙げることができる。これらのヒドロキシ基を適当なエステル化剤またはエーテル化剤を用いてエステル化またはエ

(酸で分解する置換基を有する化合物)

ーテル化する。導入するエステルまたはエーテルとしては、例えばメチルエステル、エチルエステル、n-ブロピルエステル、iso-ブロピルエステル、tert-ブチルエステル、n-ブチルエステル、iso-ブチルエステル、ベンジルエステル、テトラヒドロピラニルエーテル、ベンジルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテル、n-ブロピルエーテル、iso-ブロピルエーテル、tert-ブチルエーテル、アリルエーテル、メトキシメチルエーテル、p-ブロモフェナシフエーテル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルオキシカルボニルエーテル、tert-ブトキシカルボニルエーテル、tert-ブチルアセテート、4-tert-ブチルベンジルエーテル等を挙げることができる。前記酸により分解する化合物の具体例を表1乃至表6に示す。

【0014】

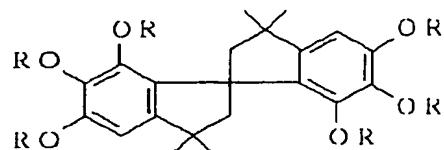
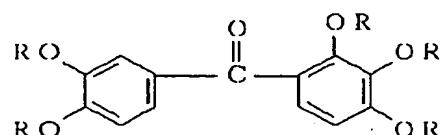
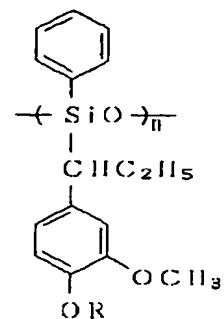
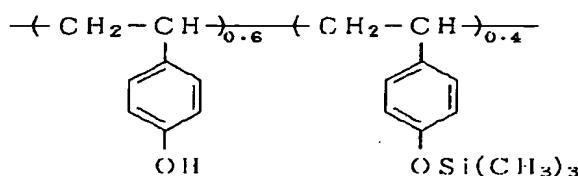
【表1】



【0015】

【表2】

(酸で分解する置換基を有する化合物)

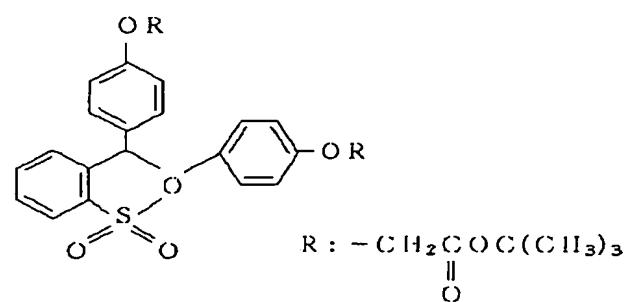
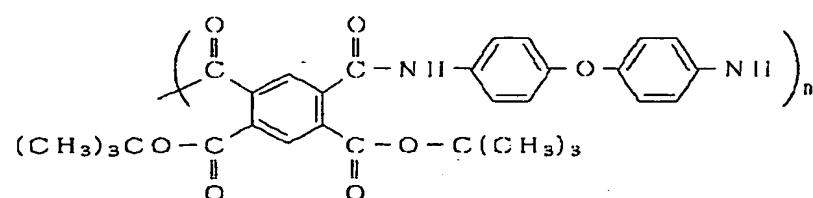
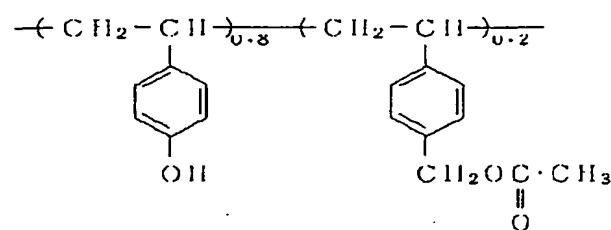
R : $-CH_2CO_2t\text{-Bu}$ R : $-CO_2t\text{-Bu}$ R : $-CH_2CO_2t\text{-Bu}$

【0016】

【表3】

7
(酸で分解する置換基を有する化合物)

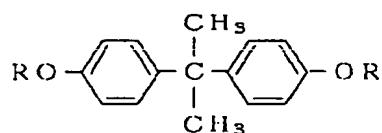
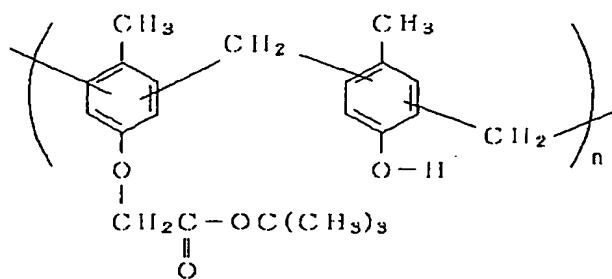
8



【0017】

【表4】

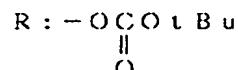
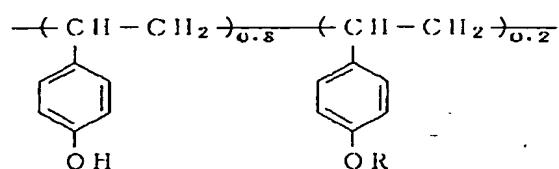
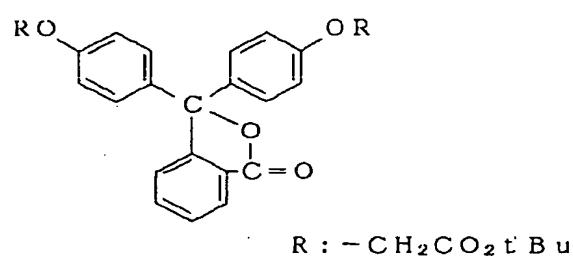
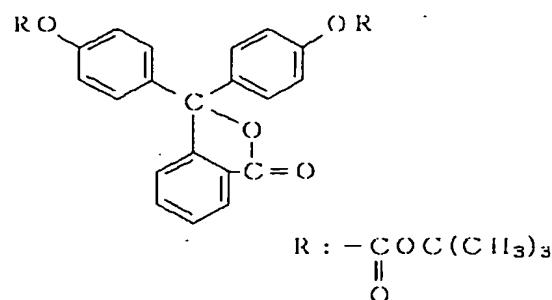
(酸で分解する置換基を有する化合物)



【0018】

【表5】

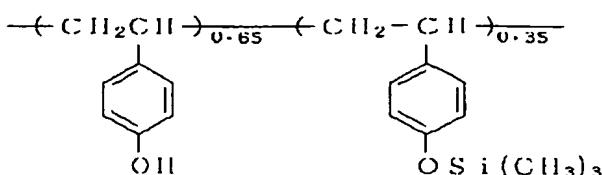
(酸で分解する置換基を有する化合物)



【0019】

【表6】

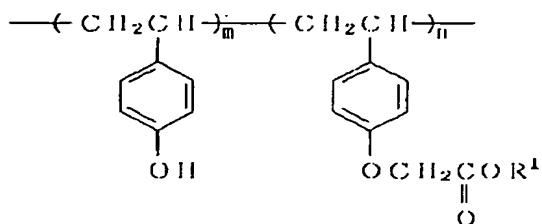
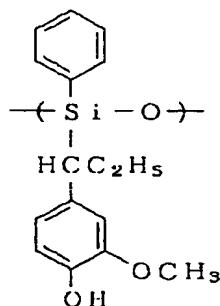
13
(酸で分解する置換基を行する化合物)



また前記酸により分解する化合物としては一般式 (I) で表されるものが好適である。

【0020】

【化1】



(I)

【0021】ただし、式 (I) 中の R^1 は 1 値の有機基、 m は 0 または 1 以上の正の数、 n は正の数を示す。前記一般式 (I) に導入される R^1 は、1 値の有機基であれば特に限定されないが、例えばメチル、エチル、n-ブロビル、iso-ブロビル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、ベンジル等を用いることができる。特に、tert-ブチルが好適である。

【0022】前記一般式 (I) における $n / (m + n)$ の値は、0.03~1、より好ましくは 0.05~0.70 の範囲とすることが望ましい。この理由は、前記 $n / (m + n)$ の値を 0.03 未満にすると露光部と未露光部との溶解速度差が小さくなり、解像性が低下する恐れがあるからである。

【0023】前記一般式 (I) で表される化合物は、耐熱性を向上させる観点から、分子量を 1000 以上にすることが望ましい。一方、酸により架橋する置換基を有する化合物は、酸の存在下で架橋し、アルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質であれば、特に限定されるものではないが、その中でも、C-O-R 基 (R はアルキル基) を有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化

30 合物が好ましい。

【0024】C-O-R 基 (R はアルキル基) を有する化合物の具体例としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物などが挙げられる。

【0025】アルキルエーテル化メラミン樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、三輪一朗、松永英夫著「ユリア・メラミン樹脂」(1979、日刊工業新聞社発行) などに詳説されている。アルキルエーテル化

40 メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られたメチロールメラミンをアルコールでアルキルエーテル化して得られる。本発明で用いられるアルキルエーテル化メラミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、ヘキサアルキルエーテル化メラミンを主成分とするメラミン樹脂が好ましく、その中でも特にヘキサメチルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。

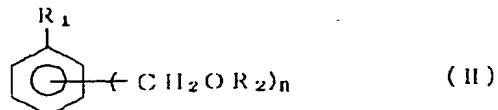
【0026】アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂は、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメラミンの代わりにベンゾグアナミンを用いることにより容易に合成す

ることが可能である。本発明において用いるアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、テトラアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましく、特にその中でもテトラメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。

【0027】アルキルエーテル化ユリア樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、前記「ユリア・メラミン樹脂」などに詳説されている。アルキルエーテル化ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られたメチロール尿素をアルコールでアルキルエーテル化して得られる。本発明において用いるアルキルエーテル化ユリア樹脂としては、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物のアルキルエーテル化物が好ましく、さらに好ましくはトリメチロール尿素のアルキルエーテル化物が挙げられる。アルキルエーテル基含有フェノール系化合物の具体例としては、一般式(II)で示される化合物が挙げられる。

【0028】

【化2】



【0029】(ただし、式中、R₁はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、またはアルケニルオキシ基であり、R₂はアルキル基、nは1～5、特に好ましくは1～3の整数を表わす。)エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビフェノールA系エポキシ、ビスフェノールF系エポキシ、ビスフェノールS系エポキシ、ビスフェノールE系エポキシ、ノボラック系エポキシ、臭素化エポキシなどのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロベンチノキサイド基などを含む脂環式脂肪族エポキシ樹脂；グリシジルアミン系エポキシ樹脂；複素還式エポキシ樹脂；多官能性エポキシ樹脂；などが挙げられる。

【0030】これらエポキシ樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、堀内弘総著「エポキシ樹脂」(1985、昭晃堂発行)などに詳説されている。これら酸架橋性化合物は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0031】また、本発明の感光性樹脂組成の第2成分である化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物剤は、各種の公知の化合物及び混合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩のCF₃⁺, SO₃²⁻, p-C₆H₅SO₃²⁻, p-NO₂SO₃²⁻、(ただし、Phはフェニル基)等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノン-ジアジドスルホニルクロリド、又はスル

ホン酸エステル等を挙げることができる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は米国特許第3515552号、米国特許第3536489号、米国特許第3779778号及び西ドイツ特許公開公報第2243621号に開示されたものが挙げられる。前記記載の他の光照射により酸を発生する化合物は、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号及び特開昭50-36209号に開示されている。

10 【0032】このような化合物を具体的に例示すると、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルバラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムバラトルエンスルホネート、4-(ジ-n-ブロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリルメルカブト-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ビロン、4-(3,4,5-トリメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ビロン、4-(4-メトキシスチリル)-6-(3,3,3-トリクロロ-2-プロペニル)-2-ビロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノリン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-3-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1,4-ビス(ジプロモメチル)-ベンゼン、トリス(ジプロモメチル-S-トリアジン、2-(6-メトキシナフチル-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシアントラシ-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル-S-トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-o-ニトロベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸-2,6-ジニトロベンジルエステル等を挙げることができる。

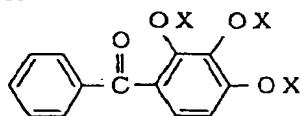
【0033】前記化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物としては、特にo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。前記o-キノンジアジド化合物は、特に限定されないが、o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルが好ましい。o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルは、常法にしたがってo-キノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。前記o-キノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1-ベンゾフェノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノン-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等を用いることができる。前記フェノール化合物として

は、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダ5, 6, 7, 5', 6', 7' -ヘキサノール、フェノールフタイン、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジメチル、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジトリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシ安息香酸メチル、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなo-キノンジアジド化合物を下記表7～表11に具体的に例示する。

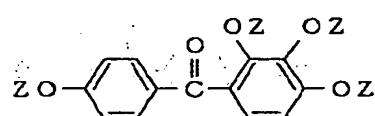
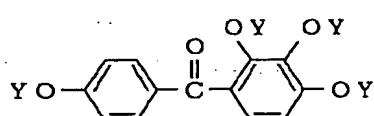
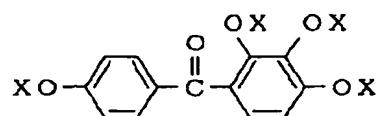
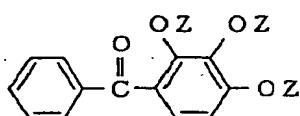
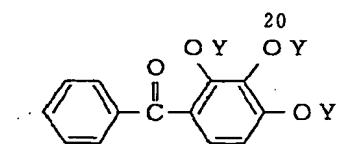
【0034】

【表7】

19

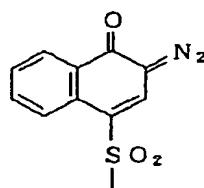


20

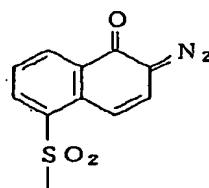


但し、前記構造式中の

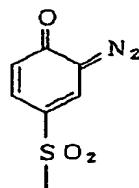
Xは



Yは

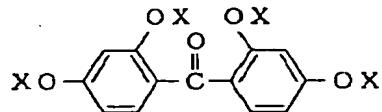


Zは

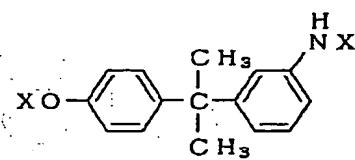
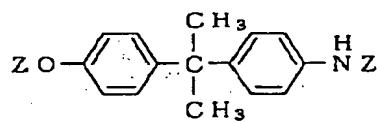
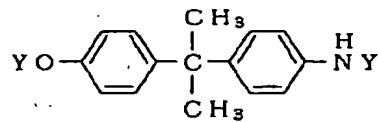
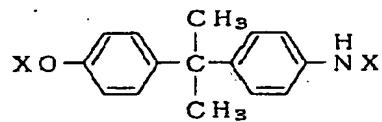
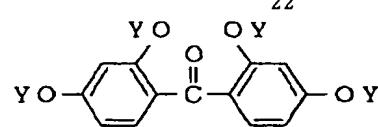


を表わす。

21

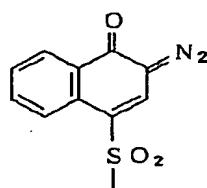


22

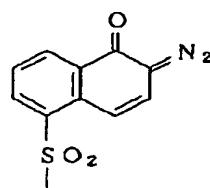


但し、前記構造式中の

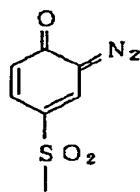
Xは



Yは

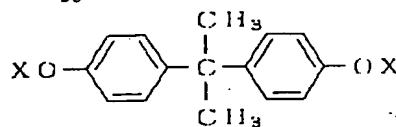


Zは

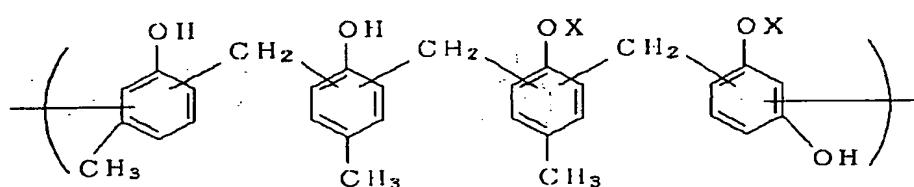
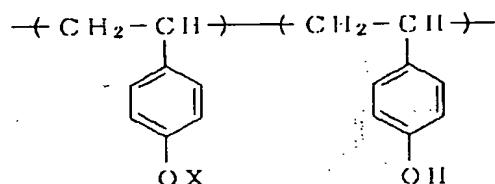
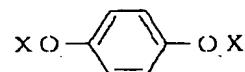


を表わす。

23

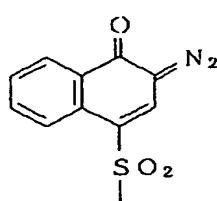


24



但し、前記構造式中の

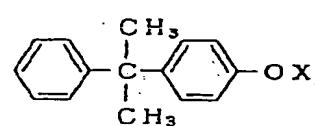
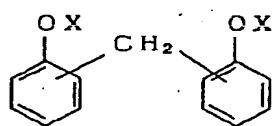
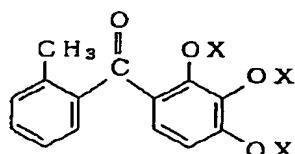
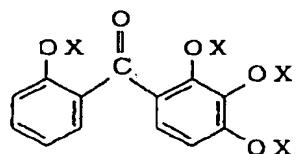
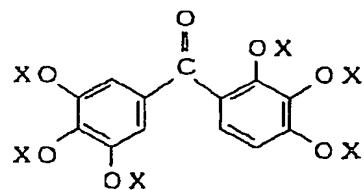
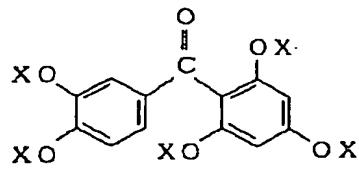
Xは



を表わす。

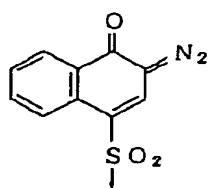
【0037】

【表10】



但し、前記構造式中の

Xは

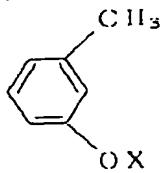


を表わす。

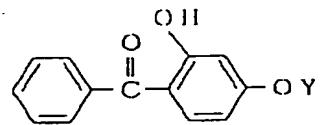
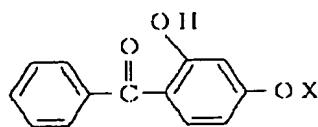
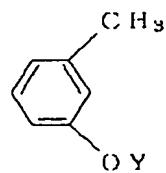
【0038】

【表11】

27

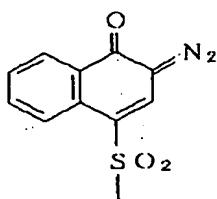


28

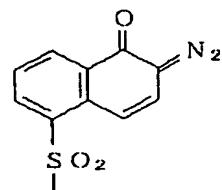


但し、前記構造式中の

Xは



Yは

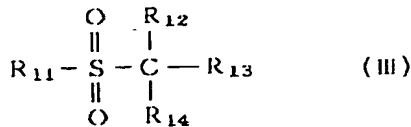


を表わす。

【0039】前記o-キノンジアジド化合物の中で特に1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが好適である。かかるエステルは J. J. Grunwald, C. Ga1, S. Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Technology and Processing VII, p444, (1990) で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よりも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。また、前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物としては、一般式(III), (IV), (V)で示される化合物が挙げられる。

【0040】

【化3】

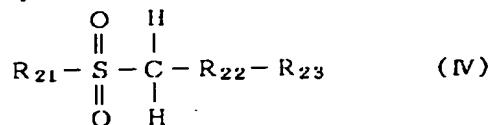


【0041】式中、R₁₁は1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、

R₁₂、R₁₃およびR₁₄は、夫々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表す。

【0042】

【化4】



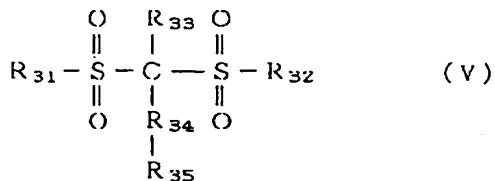
40

【0043】式中、R₂₁およびR₂₃は、夫々独立に、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R₂₂はスルホニル基またはカルボニル基を表す。

【0044】

【化5】

29



【0045】式中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、夫々独立に、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、 R_{34} は、水素原子、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、 R_{35} は、スルホニル基、スルフィニル基、硫黄原子、またはカルボニル基を表す。

【0046】この前記化合物(III)に、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} として導入される1価の有機基の具体例としては、アリル、アニシル、アントラキノリル、アセトナフチル、アンスリル、アズレニル、ベンゾフラニル、ベンゾキノリル、ベンゾキサジニル、ベンゾキサゾリル、ベンジル、ビフェニレニル、ボルニル、ブテニル、ブチル、シンナミル、クレゾトイyl、クメニル、シクブタンジエニル、シクロブテニル、シクロブチル、シクロベンタジエニル、シクロベンタトリエニル、シクロヘプチル、シクロヘキセニル、シクロベンチル、シクロプロピル、シクロプロペニル、デシル、ジメトキシフェネチル、ジフェニルメチル、ドコシル、ドデシル、エイコシル、エチル、フルオレニル、フルフリル、ゲラニル、ヘプチル、ヘキサデシル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、インダニル、イソブチル、イソプロピル、イソブロピルベンジル、イソキアブリル、メンチル、メシチル、メトキシベンジル、メトキシフェニル、メチル、メチルベンジル、ナフチル、ナフチルメチル、ノニル、ノルボニル、オクタコジル、オクチル、オキサジニル、オキサゾリジニル、オキサゾリニル、オキサゾリル、ベンチル、フェナシル、フェナンスリル、フェネチル、フェニル、フタリジル、プロピニル、プロピル、ビラニル、ビリジル、キナゾニル、キノリル、サリシル、テレフタリル、テトラゾリル、チアゾリル、チアフテニル、チエニル、トリル、トリチル、トリメチルシリルメチル、トリメチルシリルオキシメチル、ウンデシル、バレリル、ベラチル、キシリル等が挙げられる。また、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基としては、以上に列挙した基の水素原子が置換されてなるものが挙げられる。

【0047】前記化合物(III)の具体例としては、フェニルメチルスルホン、エチルフェニルスルホン、フェニルプロピルスルホン、メチルベンジルスルホン、ベンジルスルホン(ジベンジルスルホン)、メチルスルホン、エチルスルホン、ブチルスルホン、メチルエチルス

30

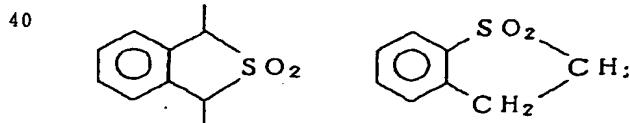
ルホン、メチルスルホニルアセトニトリル、フェニルスルホニルアセトニトリル、トルエンスルホニルアセトニトリル、ベンジルフェニルスルホン、ニトロフェニルスルホニルアセトニトリル、フロロフェニルスルホニルアセトニトリル、クロロフェニルスルホニルアセトニトリル、メトキシフェニルスルホニルアセトニトリル、 α -メチルフェニルスルホニルアセトニトリル、エチルスルホニルアセトニトリル、メチルチオメチルp-トルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルプロピオニトリル、フェニルスルホニルプロピオン酸およびそのエステル化合物、プロモメチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、ナフチルメチルスルホン、1-メチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、トリメチル-3-フェニルスルホニルオルトプロピオネット等が挙げられる。

【0048】本発明において、前記化合物(III)であって、 R_{11} 、 R_{12} および R_{14} のうち少なくとも1個が電子吸引性基であるものが好ましく、特にシアノ基であるものは、露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物(レジスト)の感度を向上させる点で好ましい。また、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} の少なくとも1つが水素原子である化合物は、アルカリ溶解性が高く、レジストに対してアルカリ溶液を使用する現像処理を適用した場合に、スカムの発生を低減させる点で好ましい。

【0049】前記化合物(III)では、 R_{11} と、 R_{12} 、 R_{13} または R_{14} とが互いに結合して、あるいは R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} が相互に結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、フェニルスルホニルテトラヒドロビラン、フェニルスルホニルシクロヘキサン、3-フェニル-2H-チオビラン-1,1-ジオキサイドおよび6-メチル3-フェニル-2H-チオビラン-1,1-ジオキサイドのようなチオビランジオキサイド化合物、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、4-メチル-2,6,7-トリチアビシクロ[2,2,2]-オクタン-2,2,6,6,7,7-ヘキサオキサイドのようなビスサイクリックトリスルホン化合物、下記化合物等が挙げられる。

【0050】

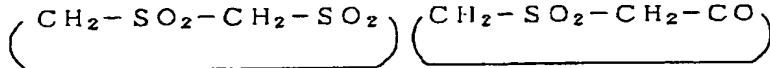
【化6】



【0051】前記化合物(IV)は、特定の炭素原子に、2個のスルホニル基が、または1個のスルホニル基および1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物(IV)に、 R_{11} および R_{12} として導入される1価の有機基としては、上述した化合物(III)に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げ

られる。また、これら有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種により置換されてもよい。

【0052】前記化合物(IV)の具体例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)メタン、ビス(エチルスルホニル)メタン、(メチルスルホニル)(フェニルスルホニル)メタン、フェニルスルホニルアセトフェノン、メチルスルホニルアセト



【0055】本発明において、前記化合物(IV)は、アルカリ溶解性、および露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物(レジスト)の感度を向上させる点でより好ましい酸発生剤である。

【0056】酸発生剤として使用される前記化合物(V)は、特定の炭素原子に少なくとも2個のスルホニル基が、更に硫黄を含有する連結基または1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物は(V)に、R₁₁、R₁₂、R₁₃およびR₁₄として導入される1価の有機基としては、上述した化合物(III)に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。更に、それらの有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種、また水酸基、カルボキシル基、エステル化されたカルボキシル基により置換されてもよい。一方、R₁₄としては、スルホニル基、スルフィニル基、および硫黄原子が好ましい。

【0057】前記化合物(V)の具体例としては、トリス(フェニルスルホニル)メタン、フェニルチオービス(フェニルスルホニル)メタン、フェニルメルカブトービス(メチルスルホニル)メタン、トリス(メチルスルホニル)メタン、トリス(エチルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)メチルスルホニルメタン、ビス(メチルスルホニル)フェニルスルホニルメタン、フェニルスルホニルエチルスルホニルメタンスルホニルメタン、トリス(4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、トリス(2,4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(3-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(2-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(p-トリルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)-(4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)-(4-クロロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(4-フロロフェニルスルホニル)メタン、1,1,1-トリス(フェニルスルホニル)エタン等が挙げられる。

フェノン等が挙げられる。

【0053】前記化合物(IV)においても、R₁₁とR₁₂とが、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、例えば、下記環状スルホン化合物が挙げられる。

【0054】

【化7】

【0058】上述したような化合物(III)、(IV)または(V)にあっては、例えば、R₁₁、R₁₂およびR₁₃の少なくとも1個が芳香族基であるものが、特にKTFエキシマレーザによる露光が適用される場合、感光性組成物のドライエッティング耐性、耐熱性を向上させる点で好ましい。この他、融点が50℃以上であり、且つ有機溶媒に対する溶解度の高い酸発生剤も好ましい。

20 【0059】一方、前記化合物(III)、(IV)および(V)が、各々スルホアミド等の塩基性置換基を有するスルホニル化合物である場合、露光により発生する酸が失活することがある。また、スルホン酸等のアルカリ可溶性の大きい酸性基を有するスルホニル化合物である場合、感光性組成物の未露光部におけるアルカリ可溶性を過度に増大させることがある。従って、これらスルホニル化合物に関しては、本発明の組成物における酸発生剤としての使用が、厳しく制限されることがある。

【0060】前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物は、感光性組成物の全固形成分のうち酸を中和し化学放射線の照射によって分解又は酸の中和力が低下する化合物を除く固形成分中に0.1~30重量%、より好ましくは0.5~20重量%含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記化合物の配合量を0.1重量%未満にすると、十分な感光特性を得ることが困難になる。一方、前記化合物の配合量が30重量%を超えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッティング後の除去において残渣が生じたりする恐れがある。

40 【0061】また本発明の感光性樹脂組成物の第3成分である酸を中和し、化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば光分解性塩基化合物である下記一般式(VI)で示されるカルボニル化合物及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0062】

【化8】

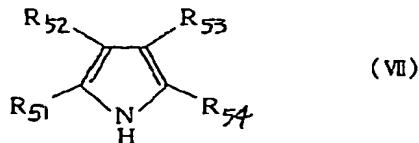


【0063】ただし、R₄₁、R₄₂は、水素原子、ハロゲン原子、シリル基、一価の有機基から選ばれる少なくとも一種の原子又は置換基を示す。) 前記一価の有機としては、例えはメチル、エチル、プロビル、イソプロビル、正ブチル、t-ブチル等の置換または非置換の直鎖または側鎖を持つアルキル基が挙げられる。但し、R₄₁、R₄₂のうち少なくとも一方は最長の炭素鎖の長さが3以上であり、かつカルボニル基のγ位に活性水素を持っている必要がある。またR₄₁、R₄₂を構成している炭素原子のうち少なくとも1つが窒素原子に変わっており、アミノ基もしくはアルキルアミノ基もしくはジアルキルアミノ基である必要がある。これらの有機基はその一部もしくは全部の水素原子をハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、エステル化したカルボキシル基等で置き換える構わぬ。また、該有機基に含まれる一部の炭素原子を窒素原子、酸素原子、硫黄原子等と置き換える構わぬ。

【0064】また、本発明の感光性樹脂組成物に係る別の酸を中和し、化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物としては、下記 (VII) に示すビロール化合物及びその誘導体が挙げられる。

【0065】

【化9】



【0066】ただし、R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄はすべて同一であっても、同一のものがあつても、すべて異なつていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シリル基、または1価の有機基を示す。R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄として導入される1価の有機基としては、例えはメチル、エチル、プロビル、イソプロビル、正ブチル、t-ブチル等の置換または非置換の直鎖または側鎖を持つアルキル基が挙げられる。これらの有機基はその一部もしくは全部の水素原子をハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、エステル化したカルボキシル基等で置き換える構

わぬ。また、該有機基に含まれる一部の炭素原子を窒素原子、酸素原子、硫黄原子等と置き換える構わぬ。

【0067】上記 (VII) に示す化合物は、化学放射線を照射すると光酸化反応を生ずる化合物である。例えは、上記カルボニル化合物に紫外線を照射するとカルボニル基が励起され、分子内のγ位に存在する水素を引き抜くことにより分子が開裂する。NorrishのII型反応が生起する。その反応形態の一例を図2に示す。該反応によつてアミノ基を含む部分が切断し、低分子となり、沸点が低下するため、感光性組成物からアミノ基を含む部分が揮発することにより感光性組成物から塩基性が失なわれることとなる。

【0068】本願の感光性組成物は、前記第1成分、第2成分、第3成分の他アルカリ可溶性重合体を第4成分として配合することを許容する。かかるアルカリ可溶性重合体は、アルカリ現像液に対する前記レジスト層の溶解速度を調節してパターンの解像性を高める作用を有する。

【0069】前記アルカリ可溶性重合体としては、ヒドロキシ基が導入されたアリール基またはカルボキシ基を含む樹脂が望ましい。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレゾールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフェノール樹脂、ビニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体などの共重合体、イソプロペニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体などの共重合体、スチレン誘導体とアクリル樹

脂、メタクリル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリルなどの共重合体、またはこれらのポリマーにケイ素を含む化合物等を挙げることができる。ただし、ドライエッティングの際の耐性の点から、芳香環を含む樹脂が好ましく、例えはフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。具体的なアルカリ可溶性重合体を下記表1-2、表1-3、表1-4に列挙する。また、酸化により生じた前記フェノール樹脂中のキノンを還元し、透明性を向上したもの用いることができる。

【0070】

【表1-2】

(アルカリ可溶性重合体)

J - 1 ; ポリ - p - ビニルフェノール

J - 2 ; ポリ - o - ビニルフェノール

J - 3 ; ポリ - m - イソプロベニルフェノール

J - 4 ; m, p - クレゾールノボラック樹脂

J - 5 ; キシレゾールノボラック樹脂

J - 6 ; p - ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体

J - 7 ; p - イソプロベニルフェノールと無水マレイン酸との共重合体

J - 8 ; ポリメタクリル酸

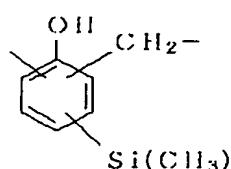
J - 9 ; ポリ - p - ヒドロキシスチレン

【0071】

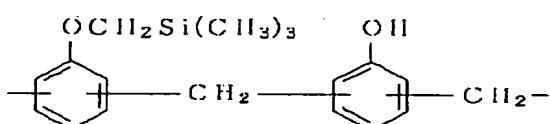
【表13】

37
(アルカリ可溶性重合体)

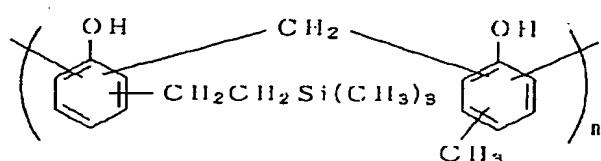
J = 1.0 ;



J = 1.1 ;

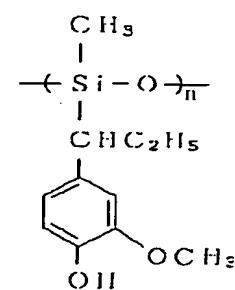
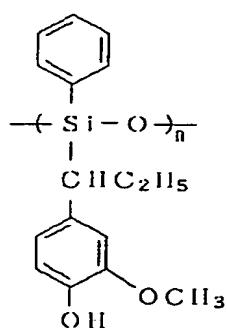


J = 1.2 ;



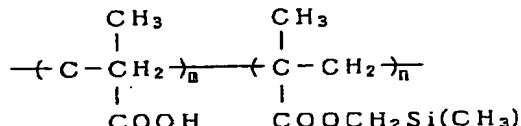
J = 1.3 ;

J = 1.4 ;

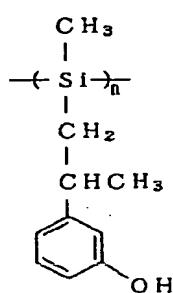


(アルカリ可溶性重合体)

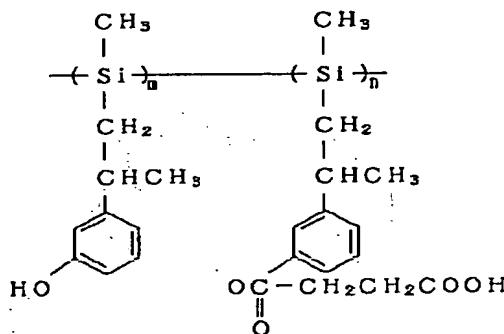
J-15:



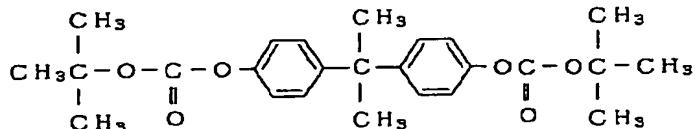
J-16:



J-17:



J-18:



【0073】前記アルカリ可溶性重合体は、酸により分解又は架橋する置換基を有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計量を100重量部とした時、90重量部以下、より好ましくは80重量部以下配合することが望ましい。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を超えると露光部と未露光部との溶解速度の差が小さく、解像性が低下する恐れがあるからである。

【0074】本発明に係る感光性組成物は、前記第1成分、第2成分、第3成分および第4成分の他にさらに必要に応じて増感剤塗膜改質剤としての界面活性剤、または反射防止剤としての染料を配合することを許容する。

【0075】酸を中和し、化学放射線の照射によって分解又は酸の中和力が低下する化合物は、前記化合物を除く感光性組成物の固形分100重量部に対して0.01~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部相当を添加することが望ましい。これは、前記化合物が0.01重量部未満であると未露光部において不要な酸を十分中和することが困難であり、一方、前記化合物の配合量が30重量部を超えると、露光部において発生した酸を中和する割合が大きくなる恐れがあるためである。

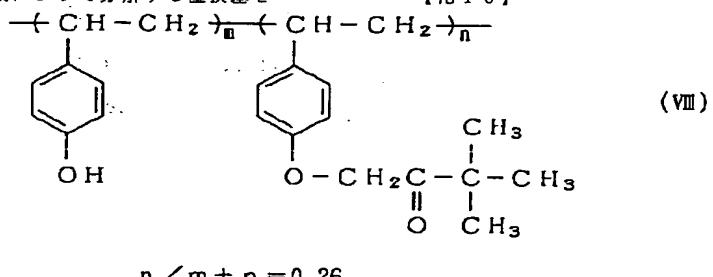
【0076】また本発明の感光性組成物を用いたバター

ン形成方法について説明する。図1にパターン形成方法の一例を示す概略図を示す。ここではポジ形のレジストを用いた場合について説明する。まず図1(a)に示す如く基板11に本願発明の感光性組成物をスピノコート法等により塗付した後、150°C以下、好ましくは70~120°Cで乾燥して感光性組成物(レジスト層)12を形成する。前記基板としては、例えばシリコンウエハ、表面に各種の絶縁膜、電極および配線等が形成された段差を有するシリコンウエハ、マスクプランクス、GaAs、AlGaAs等のIII-V化合物半導体ウエハ、水晶またはリチウムタンタレイ特等の圧電体ウエハ等を挙げることができる。

【0077】次に図1(b)に示す如く、レジスト層12に所望のパターンを有するマスク13を介して化学放射線15にてレジスト層12上の所定の領域14にパターン露光を行なう。化学放射線としては水銀ランプのg-線、h-線、i-線、エキシマレーザであるKrF線、ArF線、F₂線等の紫外線またはX-線等を照射してパターン露光を行う。また、マスクを用いずに電子線、イオンビーム等を走査して前記レジスト膜および被覆層を直接50にパターン露光してもよい。

【0078】更に露光後ベーリングを行う。露光後ベーリングは70~160°C、好ましくは80~150°Cの温度にて行う。それにより図1(c)に示す如く、レジスト層の露光領域14に潜像16を形成させる。

【0079】図1の(d)に示すように、レジスト層 12
の未露光部においては露光後加熱などによって生じる酸
や露光領域 14から拡散してくる酸 17が生じるが、未露光
部においては余分な酸はレジスト層中に含まれる、酸を
中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低
下する化合物 18によって捕捉され、酸の濃度は低下す
る。一方、露光領域 14においては該化合物は分解又は中
和力が低下してしまうために酸の濃度には影響を与えな
い。これによって露光部と未露光部との酸発生量の格差
が増幅され、それによって酸によって分解する置換基を



$$n/m + n = 0.26$$

【0083】上記式（VIII）で示される、側鎖の一部に溶解抑制効果を持つ基を導入したポリビニルフェノール樹脂95重量%に、酸発生剤としてフェニルスルホニルアセトニトリル5重量%からなる組成物に、光分解性塩基化合物として1-アミノ-3-ペンタノンを3重量%加えた感光性組成物を、シリコンウエハ上にスピナーを用いて塗布し、90°Cで2分間乾燥して、厚さ0.5~1μmのレジスト膜を形成した。続いてこのレジスト膜に対して電子線照射（加速電圧20kV）、またはKrfエキシマレーザー光（波長248nm）を用いた縮小投影露光機（100mJ/cm²）で露光を行なった。次いで、露光後の各レジスト膜を熱板上で、100°C1分の露光後加熱を行なった後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液による現像処理を行ない、各々レジストパターンを形成した。このときの感度と解像度は電子線の場合は6μC/cm²、0.175μm、Krfエキシマレーザーの場合は30mJ/cm²、0.25μmであった。形成したレジストパターンの断面形状をSEMによって観察した結果、パターンのコントラストがよく、ウォールアングルが高くなり、パターン形状が飛躍的に向上した。

(比較例 1) 1-アミノ-3-ペンタノンを加えない以外は、実施例 1 と同様の組成の感光性組成物を用い、実施例 1 と同様な方法でレジストパターンを形成した。このときの感光と解像度は電子線の場合、 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 、Krf エキシマレーザーの場合は $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ であった。形成したレジストパターンの

有する化合物の反応量の差が大きくなる。結果として現像時の現像液に対する溶解性の差を大きくすることによって、レジストパターンのコントラストを高め、図1の(e)に示す如く断面形状の向上を図れることになる。

【0080】露光後加熱処理の後は、レジスト層をアルカリ水溶液で現像処理し、純水で前記現像液を洗い流した後、基板を乾燥させることにより、レジストパターンを得ることができる。

[0 0 8 1]

10 【実施例】

(実施例1) 酸により分解する置換基を有する化合物として、下記の式 (VIII) に示す化合物を用いた。

[0082]

【化 10】

断面形状を SEM によって観察した結果、実施例 1 で得られたパターン形状に比較して、ウォールアンダルが低く、パターン形状は悪くなっていた。

(比較例 2) 1-アミノ-3-ペンタノンの代わりに光で分解しない塩基化合物である 1-アミノペンタンを 3 重量% 加えた感光性樹脂成形物を用いた実施例 1 と同様な

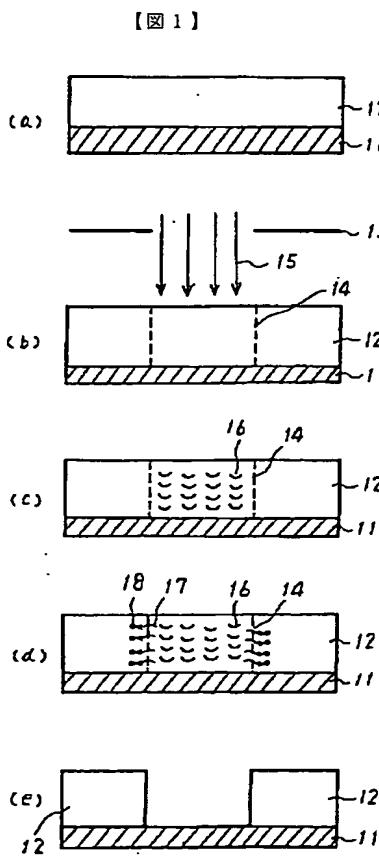
30 方法でレジストパターンを形成した。このときの感度と
解像度は電子線の場合は $30 \mu\text{C/cm}^2$ 、 $0.35 \mu\text{m}$ 、 K r
F エキシマレーザーの場合は 150mJ/cm^2 、 $0.4 \mu\text{m}$ で
あった。

(実施例2) 実施例1と同様な、酸により分解する置換基を有する化合物(95重量%)、及び実施例1と同様な酸発生剤(5重量%)の組成物に光分解性塩基化合物としてN-エチルプロピオニアミドを7重量%加えた感光性組成物を、シリコンウエハ上にスピッナーを用いて塗布し、90°Cで2分間乾燥して、厚さ0.5~1μmのレジスト膜を形成し、続いてこのレジスト膜を電子線照射(加速電圧20kV)またはKrFエキシマレーザー光(波長248nm)を用いた縮小投影露光機(100mJ/cm²)で露光を行なった。次いで、露光後の各レジスト膜を熱板上で、100°C2分で露光後加熱を行った後、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TM A H)水溶液による現像処理を行ない、各々レジストパターン形成した。形成したレジストパターンの断面形状をSEMによって観察した結果、パターンのコントラストが向上し、ウォールアングルが高くなり、パターン形状が飛躍的に向上した。

(実施例3) 実施例1と同様な、酸により分解する置換基を有する化合物(95重量%)、及び実施例1と同様な酸発生剤(5重量%)からなる組成物に光酸化性塩基化合物として2,5-ジエチルビロールを10重量%加えた感光性組成物を、シリコンウエハ上にスピナーナーを用いて塗布し、90°Cで2分間乾燥して、厚さ0.5~1μmのレジスト膜を形成し、続いてこのレジスト膜を電子線照射(加速電圧20kV)またはKrfエキシマレーザー光(波長248nm)を用いた縮小投影露光機(100mJ/cm²)で露光を行なった。次いで、露光後の各レジスト膜を熱板上で、100°C 2分で露光後加熱を行った後、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)水溶液による現像処理を行ない、各々レジストパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面形状をSEMによって観察した結果、パターンのコントラストが向上し、ウォールアンダルが高くなり、パターン形状が飛躍的に向上した。

【0084】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば特に感度を低下させることなく化学増幅型レジストのコン



トラストを効果的に向上させ、化学増幅型レジストのパターン断面形状が改善させることができる。この事により、超微細パターン加工における解像度を飛躍的に向上させる事が出来る等の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法によるパターン形成方法の一例を各工程に沿って説明する断面図。

【図2】 光分解性塩基化合物の一例としてのカルボニル化合物の光分解反応のスキーム。

10 【図3】 従来感光性組成物を用いたパターン断面図。

【符号の説明】

11…基板

12…レジスト層

13…マスク

14…露光領域

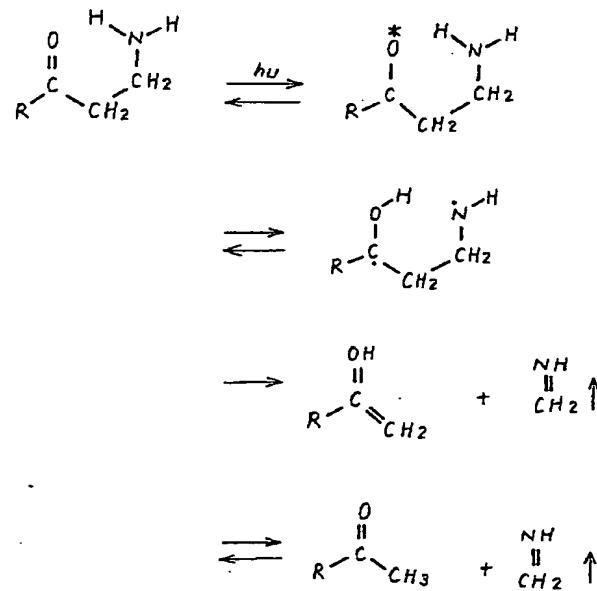
15…露光

16…潜像

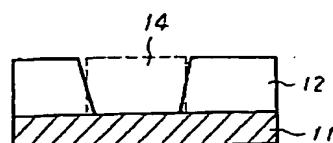
17…酸

18…酸を中和し化学放射線の照射により分解又は酸の中和力が低下する化合物

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027